



TITLE:

# 有機導体における低次元電子(第36回物性若手夏の学校,講義ノート)

AUTHOR(S):

鹿児島, 誠一

---

CITATION:

鹿児島, 誠一. 有機導体における低次元電子(第36回物性若手夏の学校,講義ノート). 物性研究 1992, 57(4): 534-538

ISSUE DATE:

1992-01-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/94851>

RIGHT:

化することにより電子は離散ポテンシャル中を動くことになる（核の運動エネルギーは無視していることに注意）。これと、波数に依存しない電気双極子遷移を使い（フランク-コンドン近似）フォノン線とフォノンサイドバンドが理解できる。零フォノン線以外は、バンドとなるが、実際のスペクトルには、零フォノン線にも幅がある。これは、局在中心のばらつきで説明される。このばらつきは、サイトによるもの、よらぬもので、それぞれ不均一広がり、均一広がりに分けられる。それぞれ、ガウス型、ローレンツ型になる。励起後の振舞いとしては、励起されたポテンシャルの平衡位置から放射を伴うストークスシフトと、励起ポテンシャルと、その下にあるポテンシャルとが交わり、そこを通して移るもの（無放射遷移）が説明された。これは、ポテンシャルの図と、基準座標の振動解とから分かる。又、低温においては、トンネル効果による無放射遷移も起こりうる。

非晶質においては、局所的な準安定点がある。従って、この内の一つだけを問題とするときは、今の議論で良い。そうでないときは、その各々がサイトとなり、不均一広がりを伴う。低温においては、サイト間を移り変わることが出来ない。又、各サイトでのシステムがどのサイトにおいても同じだと考えられる（均一広がりとなる）。従って、単色光励起をすると、零フォノン線の分布関数が知れる。この実験例として、PMMA（ポリメチルメタアクリレート）があげられた。又、高温においては、サイト間の移り変わりがある。このとき、サイト間移動の時定数と寿命が同程度になるときの現象が紹介された（ダイナミック-ストークスシフト）。例として、ローダミン 6G の時間分解蛍光スペクトルが紹介された。

又、十分低温において単色光励起を行う。先の通り、あるサイトからあるサイトへの励起が起こる。励起状態において、トンネル効果が起こるとサイト間の乗り移りが可能となる。そのために放射が起こっても、元のサイトに戻らなくなることがある（永続的ホールバーニング）。その例として、Zn 置換ミオグロビンがあげられた。又、この現象は二種あり、photochemical, nonphotochemical に分けられる。又、これを利用した記憶材料も簡単に紹介された。

最後に、結晶中での配位座標モデルが紹介された。例として、GaAs のエキシトンが説明された。

以上のようなことが、二日間にわたり紹介された。講義にはたくさんの学生が参加し、質問も途中からは積極的にだされた。又、夜の懇談会にも先生に参加していただき、学生も多く集まった。これは、光物性の関心の高さのあらわれと言えよう。

勉強不足で、後半は説明が足りず、また多々間違いがあるであろう。ここで、お詫びを申し上げます。

## 有機導体における低次元電子

東京大学 教養学部 鹿兒島 誠一

8月1日、2日の二日間にわたり、電荷密度波を中心に低次元電気伝導体の物性（特に有機導体）についての講義が行なわれた。

鹿兒島先生の第一声。

「有機物と言うと化学の領域のようであるが、物性物理の観点から見ると無機物／有機物の違いは重要では

なく、そのような分類は全くナンセンスである。」「次元は物理において非常に重要なパラメータである。特に低次元系は三次元系には見られない特有の性質を示し、電子系、スピン系など、最先端の研究対象である。」

このように始まった本講義をその流れに沿って書き留めていく。

## 1. 有機導体の伝導帯

「原子核の周囲の電子雲（古典的には電子軌道）の overlap により、電子が自由に運動できる」というのが電気伝導の最も basic な説明である（この描像は電子の角運動量の保存を満たしていない）。実際には電子の波動関数の重なりが伝導帯を形成するが、この形成において系の次元性が大きく影響する。一次元性の強い有機物質 TTF-TCNQ などは、 $b$  軸方向に重なり積分が大きいため、この方向に電気伝導度が大きく、他の方向では小さい。ちなみに今回講義の対象となる有機物質は複数の分子の複合体であり、一方が電子の供与体、他方が受容体として金属性を生じさせている。

[原子軌道と分子軌道、低次元性、バンド幅とクーロン斥力]

## 2. パイエルス不安定性と CDW, SDW

パイエルス不安定性は一次元電子系が内在的にもつ不安定性であり、それに伴う構造相転移（パイエルス転移）の結果、電荷密度波（CDW）と呼ばれる新しい集団電子状態が生じる。BCS 以前、Fröhlich はこの CDW を超伝導の機構として提唱したが、完全結晶、純粋一次元系が必須の条件であり、予想される転移点が 0K であったため、一般には受け入れられなかった。しかし、NbSe<sub>3</sub> における電気抵抗の異常の発見により CDW の存在は認められ、さらに有機物質での高温超伝導ブームにおいて一躍脚光を浴びることとなった。

### 2.1. 実験的にみたパイエルス不安定性

CDW は最初抵抗異常という形で見つけられたが、その存在は電気伝導率のみならず、熱電能、スピン磁化率の異常などにより確認される。CDW への転移は結晶構造の変化を伴うため、電子線回折によって超格子の発生という形で見る事ができる。さらにパイエルス転移の別の結果であるスピン密度波（SDW）も実験的に見る事ができる。

[電気伝導率、スピン磁化率、超格子構造]

### 2.2. 一次元電子系のパイエルス不安定性

電子系にあるポテンシャル  $V(r)$  を加え、これに比例して電子系の密度が  $\rho(r)$  のように変化するとき、その比例関数を  $\chi(r)$  とする。すなわち

$$\rho(r) = \chi(r) V(r)$$

である。 $\chi$  を密度応答関数あるいは分極関数と呼ぶ。特に一次元系において  $\chi$  のフーリエ成分  $\chi(Q)$  ( $Q$  は波数) は、 $Q \rightarrow 2k_F$  ( $k_F$  はフェルミ波数) で、 $\chi(Q) \simeq \ln(Q - 2k_F)$  と対数発散し、さらに温度  $T$  に対してやはり対数発散  $\chi(2k_F) \simeq \ln(T)$  を生じる。波数  $2k_F$  に対する不安定性がすなわちパイエルス不安定性である。原因となるポテンシャルがなんであれ、そこに周期性があれば電子系は波数  $2k_F$  の密度分布を生じるのである。この転移の結果、ちょうどフェルミ面 ( $Q = \pm k_F$ ) のところにエネルギーギャップが生じるので、電子密度の大小に関わらず転移は絶縁体転移となる。

[エネルギー的考察, 分極関数, CDW, 整合性]

### 2.3. コーン異常

CDW の形成においては電子格子相互作用が重要な役割を果たす。パイエルス不安定性の結果、格子振動中の波数  $2k_F$  の成分によって電子は同じ波数  $2k_F$  の分布を作ろうとする。わずかにできた電子の正弦波的分布はさらに格子をひずませ、再び電子分布のひずみに拍車をかける。このフィードバックの結果、CDW 状態が作られる。CDW 状態では、系は電子の密度の波だけでなく格子の静的ひずみも伴うと見なければならない。CDW 形成過程において格子振動の波数  $2k_F$  の成分の振動数が零に向かうことになるのだが、これはコーン異常と呼ばれる現象である。この静的格子のひずみの結果、特に一次元系の場合には分散曲線において音響フォノンの  $Q = 2k_F$  に新たな  $\Gamma$  点が生じることとなる。元々の結晶をひずませて生じるエネルギーの損よりも電子の密度分布を作ることによる得のほうが大きい場合に限って CDW が形成されるので、混成波であるという見方はのちに CDW のダイナミクスを考えるうえで重要な要素となる。

[電子-格子相互作用]

### 2.4. フェルミ面のネスティング

パイエルス不安定性もコーン異常も、 $\chi(Q)$  の  $Q = 2k_F$  における特異性に起因しているが、これは、金属状態の電子に対して、 $k = k_F$  で  $E = E_{k+2k_F}$  となることに対応している。すなわち、二、三次元系ではフェルミ面は円、または球であるため、 $Q = \pm 2k_F$  に対して重なり合う部分はそれほど大きくないが、一次元系ではフェルミ面（点）を  $Q = \pm 2k_F$  だけ移動すると元のフェルミ面とほとんど重なることが特異性の原因となっている。このようなフェルミ面の重なりをフェルミ面のネスティングと呼ぶ。

### 2.5. クーロン相互作用と SDW

CDW は格子との相互作用が原因であったが、電子間の斥力が強い場合には、上向きスピンをもつ電子の密度波  $\rho_+(2k_F)$  と下向きスピンをもつ残りの半数  $\rho_-(2k_F)$  とがクーロン斥力を通じて相互作用する。 $\rho_+$  と  $\rho_-$  は互いのクーロンエネルギーを下げるために位相を  $\pi$  だけずらす。その結果電荷密度は一様だが、スピンの密度の波が生じる。これが SDW である。

## 3. CDW のダイナミクス

パイエルス転移が生じている試料の一次元方向に電圧を加えると、絶縁体状態であるにも関わらず電流が流れる。これは新たな凝縮状態である CDW が電荷担体として機能しているために起こる。ここでは、この CDW のダイナミクスについて見ていく。

### 3.1. $MX_3$ とブルーブロンズの CDW と非線形伝導

CDW の運動については、 $MX_3$  型の  $NbSe_3$ 、 $TaS_3$  や、ブルーブロンズと呼ばれる  $K_{0.3}MoO_3$  などにおいて詳しく調べられており、様々な非線形な伝導現象が報告されている。

### 3.2. CDW の滑り運動とピン止め

さきにも述べたとおり CDW は電子密度の波と格子ひずみの波の混成波である。したがって、その形成においては結晶の元々の周期と CDW の周期との関係が重要な要素となる。結晶の周期  $b$  と、CDW の周期  $Q$  の比が有理数、すなわち、 $b/Q = p/q$  ( $p, q$ : integer) であるような場合には、CDW は  $b, Q$  の最小公倍数の周期で並進に関してエネルギーの極小を持つ。しかし無理数比であるような場合には、並進に対して系のエネルギー

ギーは不変となり、抵抗がない状態とみなせる。これが最初に超伝導の機構として Fröhlich によって提唱されたモデルの骨子である。実際には試料内の不純物との相互作用の結果できるポテンシャルによって並進対象性が破られ抵抗零の状態は実現しない（不純物ピン止め）が、それを超えただけの電圧を加えれば CDW は並進を始め電流が流れる。

[不整合性と系の並進不変性, CDW の励起, 不純物ピン止め, 整合性ロッキング]

### 3.3. CDW の運動と多自由度

CDW の並進運動には、不純物や結晶周期との比が大きく影響するため、その電気伝導は通常の電子による伝導とは全く異なる様相を示す。CDW が並進するためには不純物ピン止めや整合性ロッキングを克服しなければならず、そのポテンシャルを乗り越えるために必要な電場、すなわち並進を開始するしきい電場  $E_T$  が存在する。さらに  $E_T$  以下では白色雑音のみであった系に  $E_T$  を越える直流電圧を加えるとある周波数で雑音（狭帯域ノイズ）が現われる。CDW が並進運動で変形しない剛体であると考え、斜めに傾いた洗濯板の上を剛体が転がるモデルに書き換えることが可能になる。この場合洗濯板の傾きが外から加えられる電場に相当し、系は減衰を含む強制振動子の方程式に書き下せる。Grüner らは、このモデルによってしきい電場の存在や狭帯域ノイズ、さらにはノイズの周波数の電場依存性をも説明した。洗濯板モデルは、系を一自由度の系として立てられたモデルであるが、研究が進むにつれ、内部自由度を考慮しないと説明できない現象も発見された。たとえば、様々な長さの矩形波を加えたときに見られる学習効果や直流バイアスの上に交流電場を加えて駆動したときに見られるモードロッキングなどは、並進運動時に CDW がひずみ運動を調節するという内部自由度を考えなければならない。ほかにも CDW が並進するだけでなく、CDW 自身の局所的なひずみである位相ソリトン（Phason）の問題など多自由度性に依存すると見られる様々な非線形現象が CDW のダイナミクスには潜んでいる。

[狭帯域ノイズ, 洗濯板モデル, メモリー効果, CDW の歪と分極, 学習効果, モードロッキング]

## 4. 最近の話題（1）—低次元フェルミ面のトポロジーと電子の運動

低次元系の有機導体では、かつて見られなかった形のフェルミ面が SdH 効果や磁気抵抗の測定によって実際に観測されている。

### 4.1. 擬二次元フェルミ面の SdH 効果, 磁気抵抗の角度依存振動

### 4.2. 擬一次元フェルミ面の磁気抵抗の整合性振動

磁場のもとで電子のエネルギーはランダウ準位、すなわちサイクロトン運動というエネルギー準位に分かれる。磁場を変化させることによって、ランダウ準位が次々とフェルミ準位を切るとき、系の自由エネルギーが振動する。これがドハース効果であり、ドハース・ファンアルフェン（dHVA）効果、シュブニコフ・ドハース（SdH）効果によって、中間のふくらんだ円筒型の擬二次元フェルミ面が観測された。

## 5. 最近の話題（2）—有機超伝導

### 5.1. 第一世代の有機超伝導体, TMTSF 塩

第一世代の有機超伝導体は、TMTSF 塩に代表され、一次元性が強くその転移点はせいぜい 1K であった。

さらにその超伝導状態は、系の次元性を反映し、一方向に対して超伝導であっても他方では常伝導であるような異方的超伝導が実現されている。現在第二世代にトピックは移っているが、 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ において磁場によって起こされる SDW 状態において磁場強度 vs 温度で描いた相図が入れ子構造になっているなど面白い現象が観測されている。

[異方的超伝導, 磁場誘起 SDW 相]

## 5.2. 第二世代の有機超伝導体, BEDT-TTF 塩

第二世代と称される BEDT-TTF 塩は、電子供与体である BEDT 分子と受容体の TTF 分子からなる電荷移動型錯体であり二次元性を示す。第一世代に対して行なわれた proton-NMR や第二世代における磁場侵入長の測定などにより、これら有機物質にみられる超伝導が非 S 波型の超伝導である可能性が示唆されている。また、圧力と臨界温度の関係より、分子間の距離に比例して臨界温度が上昇しているという傾向が報告され、高温超伝導に向けての研究の方向性を示している。

[二次元性, 異方的超伝導, 臨界温度の上昇]

## 5.3. その他の有機導体, 超伝導体

鹿児島先生の講義は、終始穏やかな雰囲気に進んだが、その中にも一線の研究者としての熱意が感じられた。ちょうど夏の学校の前に金沢で行なわれた超伝導の国際会議での話題（サッカーボール  $\text{C}_{60}$  の超伝導など）も盛り込んで、大変引き込まれ、集中できる有意義な講義であった。講義室もいっぱい、高原での授業でありながら暑い環境のなか、2 日間、延べ 6 時間に及んで熱心に講義していただいた鹿児島 誠一先生に感謝いたします。

最後に、この講義ノートを作るにあたり、細心の注意を払いましたが、内容に誤りがある場合にはすべての責任は製作者である中井にあることを記しておきます。

## 量子反強磁性を理解するとはどういうことなのか

千葉大学 理学部 夏目 雄平

本講義では、量子反強磁性体の基底状態をどのように理解するかということで、主に RVB (Resonating Valence Bond) のピクチャーを用いた少数系からのアプローチについて、正方格子の場合を中心に話して頂きました。その内容について報告します。

まず学部で教わるスピンの量子力学から始められ、スピン数の小さな系について具体例を示しながら、Néel 状態、最近接 RVB では基底状態を表現できないことを述べられた。RVB という言葉はいろいろな意味で用いられるが、本講義においては、2 スピンの全角運動量における singlet 固有関数の意味で用いられており、最近接 RVB とは、最近接サイト間の RVB のみで表現できる状態を意味する。さらに最近接だけでなく、遠くの RVB も取り入れた拡張型 RVB 描像に基づき、RVB の幾何学的な配置により波動関数を分類して基底状態を求める、パターン解析法について述べられた。一次元系についても触れられ、量子反強磁性体は、古典系では理解できない広い領域があることを強調された。